

¹Исследование возможности применения фильтров при рентгенофлуоресцентном анализе в длинноволновой области

***А.Г. Ревенко, Д.С. Суворова, Е.В. Худоногова**

Институт земной коры СО РАН, Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128

**Адрес для переписки: Ревенко Анатолий Григорьевич, E-mail: xray@crust.irk.ru*

Поступила в редакцию 27 февраля 2018 г., после исправлений – 7 июня 2018 г.

Представлены результаты теоретической и экспериментальной оценки изменения интенсивности рентгеновского излучения аналитических линий и тормозного излучения рентгеновской трубки, рассеянного атомами образца в диапазоне длин волн 0.1-0.7 нм, при выборе оптимальной толщины Al-фильтра. Эксперимент выполнен на кристалл-дифракционном спектрометре S8 TIGER (Rh-анод, Be-окно толщиной 75 мкм, кристалл-анализатор LiF 200). Полученные данные показывают, что при толщине Al-фильтра ≥ 100 мкм компонента фона, обусловленная рассеянием на образце тормозного первичного излучения рентгеновской трубки в первом порядке отражения, не вносит вклад в регистрируемую интенсивность фона в области длин волн $\text{CsL}\alpha_1$ -линии. Однако интенсивность рассеянного излучения во втором порядке отражения Al-фильтрами ослабляется менее значительно, и вклад этой компоненты становится преобладающим. Исследовано влияние потенциала на рентгеновской трубке на вклад в интенсивность фона тормозного первичного излучения, рассеянного кристалл анализатором во II-ом порядке отражения. Экспериментально получено, что использование Al-фильтра толщиной 12.5 мкм повышает контрастность регистрируемого излучения $\text{CsL}\alpha_1$ -линии в 1.5 раза по сравнению с измерениями без фильтра. Применение фильтров большей толщины приводит к существенному снижению интенсивности аналитической линии Cs. Для излучения $\text{BaL}\alpha_1$ -, $\text{LaL}\alpha_1$ -, $\text{CeL}\beta_1$ - и $\text{NdL}\alpha_1$ -линий использование фильтра не выявило улучшения этого параметра.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, фильтрация первичного излучения.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2018, vol. 22, no. 2, pp. 117-127

DOI: 10.15826/analitika.2018.22.2.009

Investigation of filter applicability for XRF analysis in the longwave range

***A.G. Revenko, D.S. Suvorova, E.V. Khudonogova**

Institute of the Earth's Crust, SB RAS, 128 Lermontov St., Irkutsk, Russian Federation

**Corresponding author: Anatoly G. Revenko, E-mail: xray@crust.irk.ru*

Submitted 27 February 2018, received in revised form 07 June 2018

The theoretical and experimental results of evaluating the X-ray intensity variation of the analytical lines and X-ray bremsstrahlung radiation, scattered by the sample atoms with wavelengths in the 0.1-0.7 nm range, with the optimal thickness of the Al-filter are presented. The experiment was performed using WDXRF spectrometer S8 TIGER (Rh anode, Be-window 75 μm thick, LiF 200). The obtained data for the Al-filter with thickness more than 100 μm have shown that the background associated with scattering of the primary X-ray radiation by the sample in the first reflection order does not contribute to the background intensity for the $\text{CsL}\alpha_1$ line. However, the intensity of the scattered radiation in the second reflection order by Al-filters decreased less and, therefore, its contribution became predominant. The influence of the X-ray tube potential on the contribution to the background intensity of the primary X-ray bremsstrahlung radiation

1 Статья подготовлена по материалам доклада на III Съезде аналитиков России (Сентябрь, 2017, г. Москва) [1].

scattered by the analyzing crystal in the second order of reflection was studied. The experiment for Al-filter with 12.5 μm thickness has shown that the contrast of the $\text{CsL}\alpha_1$ line radiation increased by a factor of 1.5 in comparison with experiments without the filter. It was also shown that thicker filters lead to a significant decrease in the $\text{CsL}\alpha_1$ line intensity. However, the contrast of $\text{BaL}\alpha_1$, $\text{LaL}\alpha_1$, $\text{CeL}\beta_1$ and $\text{NdL}\alpha_1$ lines radiation is not sensitive to the filter usage.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, filtration of the primary radiation.

Введение

При рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) аналитический сигнал (интенсивность линии характеристического излучения определяемого элемента) всегда регистрируется на фоне рассеянного атомами образца тормозного излучения рентгеновской трубки, отражённого кристалл анализатором в первом и втором порядках [2]. При уменьшении содержания определяемого элемента интенсивность полезного сигнала становится соизмеримой с флуктуациями интенсивности фона, что ограничивает возможность выделения аналитического сигнала, т.е. ухудшает предел обнаружения этого элемента. Одним из способов увеличения контрастности аналитических линий является применение фильтров первичного излучения, что позволяет повысить контрастность и улучшает предел обнаружения определяемого элемента [3-5].

В 60-е годы прошлого века исследователи применяли фильтры из металлической фольги,

которые помещали между окном рентгеновской трубки и излучателем. Фильтры изготавливали из чистых элементов, специфических для решаемой аналитической задачи. Одной из таких задач было устранение нежелательного характеристического излучения как основного элемента анода (Cr, Cu, W) [3, 6, 7], так и излучения примесных элементов, например, Fe, Ni, Cu [6]. В случае использования Rh-анода возможно наложение на линии элементов Ru, Tc и Ag, однако значимым является только наложение излучения $\text{RhL}\alpha_1$ (0.4597 нм) на $\text{ClK}\alpha$ -линию (0.4728 нм), которое может быть уменьшено использованием фильтра.

Материал фильтра выбирают в зависимости от соотношения между энергией края поглощения фильтрующего материала и флуоресцентного излучения определяемого элемента. Принцип использования фильтрования первичного пучка с целью уменьшения интенсивности рассеянного излучения линий и фона рентгеновской трубки с Cr-анодом проиллюстрирован на рис. 1 и рис. 2 [3]. На рис. 1 показаны линии излучения K-серии Cr и распределение тормозного излучения при анализе в длинноволновой области рентгеновского спектра. Рис. 2 иллюстрирует пропускание излучения через тонкий Al-фильтр, помещённый между рентгеновской трубкой и образцом. На рис. 3 показан отфильтрованный спектр излучения рентгеновской трубки. Al-фильтр пропускает коротковолновое излучение, но существенно ослабляет излучение линий Cr и всей длинноволновой области спектра. Таким образом, создаётся спектральная область с более низким фоном для определения следовых содержаний элементов с длинноволновым излучением. Излучение элементов в этой области с пониженным фоном возбуждается коротковолновым тормозным рентгеновским излучением, прошедшим через фильтр.

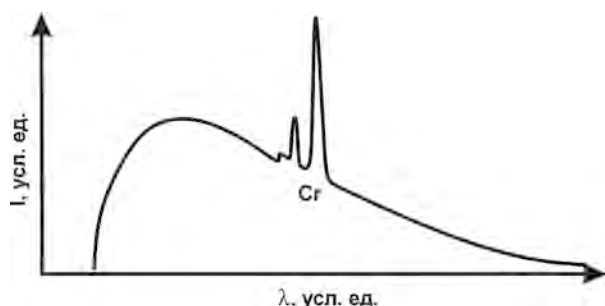


Рис. 1. Схематичное изображение спектра тормозного излучения рентгеновской трубки с Cr-анодом (интенсивность I и длина волны λ приведены в условных единицах)

Fig. 1. Schematic representation of an X-ray bremsstrahlung spectrum for a Cr-anode (Intensity I and the wavelength λ are given in arbitrary units)

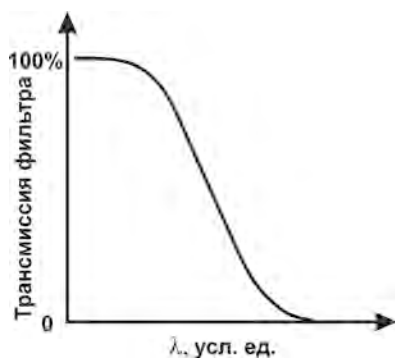


Рис. 2. Трансмиссия Al-фильтра

Fig. 2. Transmission of the Al filter



Рис. 3. Схематичное изображение спектра излучения рентгеновской трубки после прохождения через фильтр (интенсивность I и длина волны λ приведены в условных единицах)

Fig. 3. Schematic representation of an X-ray spectrum after transmission across the filter (Intensity I and the wavelength λ are given in arbitrary units)

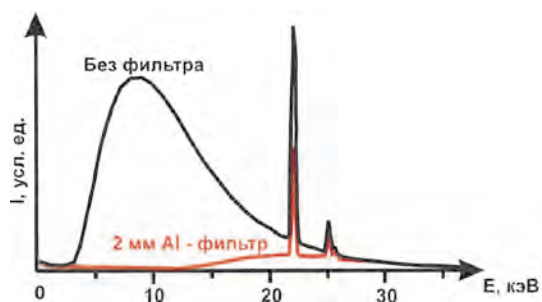


Рис. 4. Рентгеновский спектр, полученный для Ag-анода при 40 кВ, без фильтра и с использованием Al-фильтра толщиной 2 мм [7]

Fig. 4. X-ray spectrum for an Ag-anode at voltage of 40 kV. Black and red lines correspond to cases without and with 2 mm Al-filter respectively [7]

Когда определяют содержания элементов, излучающих характеристические линии в диапазоне энергий примерно от 5 до 35 кэВ, фильтрация необходима, чтобы устранить низкоэнергетическую часть спектра, которая способствует фону [7]. На рис. 4 представлен рентгеновский спектр, полученный для Ag-анода трубки при 40 кВ, без фильтра и с использованием Al-фильтра толщиной 2 мм. Излучение рентгеновской трубки с Ag-анодом R. Cesareo и др. фильтровали порошком BaO [8]. Чтобы уменьшить тормозное излучение от W-анода рентгеновской трубки M. Ferretti и др. использовали Cu-фильтр толщиной 0.3 мм [9]. Для фильтрации поляризованного излучения Mo-мишени O. Gonzalez-Fernandez и др. применяли Ag-фильтр [10], который помещали на пути пучка первичного рентгеновского излучения к вторичной мишени. Фильтр поглощал тормозное излучение со стороны низких энергий, которое не способствовало ионизации атомов Pb вторичной мишени, а скорее увеличивало фон за счёт излучения, диффузно рассеянного атомами образца.

Al-фильтры очень часто используют в рентгенофлуоресцентных спектрометрах [11-15]. При использовании Al-фильтра (край поглощения 1.56 кэВ) создаётся низкофоновая область в диапазоне энергий излучения менее 15 кэВ. Кроме этого, Al поглощает излучение линий L-серии рентгеновских трубок с анодами из Ag, Rh или Mo. Излучение следовых элементов в этой части рентгеновского спектра возбуждается прошедшим через фильтр коротковолновым тормозным излучением.

С целью повышения контрастности аналитических K α -линий V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn и Sr в [16, 17] применяли Al-фильтры различной толщины (0, 12.5, 100, 200 и 500 мкм). Максимальная контрастность CrK α и CoK α -линий достигалась при использовании фильтра толщиной 200 мкм, для NiK α – 100 мкм и для ZnK α – 500 мкм. Полученные значения контрастности линий выглядят несколько сомнительно, поскольку наблюдается то уменьшение, то увеличение контрастности при смене фильтров и коллиматоров с угловой расходимостью 0.17 и 0.23°.

Например, для CrK α -линии получено, что контрастность линии с использованием фильтра толщиной 200 мкм и коллиматором 0.17° в 1.5 раза меньше, чем при использовании коллиматора 0.23°, хотя известно, что использование коллиматора с меньшим угловым раствором повышает контрастность линий регистрируемого спектра. К сожалению, авторы не комментируют полученные результаты. Для энергодисперсионных спектрометров применение Al-фильтров позволяет устранить мешающее излучение Ag при измерениях на воздухе [18].

Некоторые авторы используют для фильтрации первичного излучения Cu-фильтры [9, 15] (край поглощения 8.98 кэВ). Фильтр ослабляет тормозное излучение первичного спектра, обеспечивая высокую контрастность излучения атомов образца в диапазоне энергий от 9 до 13 кэВ. Cu-фильтр применяли в работах H. Nie, F. Mostafaei и др. [19-21] для уменьшения вклада излучения излучения Ag в интенсивность фона при использовании радиоизотопного источника ^{109}Cd при измерении излучения GdK α . Медный фильтр толщиной 500 мкм почти полностью поглощает фотоны с энергиями 22.1 кэВ и 24.9 кэВ, а ослабление излучения с энергией 88 кэВ составляет менее 20 %.

J. Heckel с соавторами [22] использовали 40 мкм Ag-фильтр и Ta-фильтр толщиной 125 мкм для уменьшения тормозного рентгеновского излучения Rh-анода при определении элементов $^{47}\text{Ag} < Z < ^{58}\text{Ce}$ (21-36 кэВ), 380 мкм Cu-фильтр и Pd-фильтр толщиной 30 мкм для элементов $^{22}\text{Ti} < Z < ^{92}\text{U}$ (4-18 кэВ). Авторы сравнивали пределы обнаружения, полученные для разных фильтров. Показано, что при использовании поляризатора с Ta- и Pd-фильтрами достигаются пределы обнаружения на порядок ниже, чем для Ag- и Cu-фильтров без поляризаторов. Например, Rb и Sr – 0.3 вместо 3 ppm; Ba – 2 вместо 12 ppm, La – 3.2 вместо 20 ppm, Ce 3.4 вместо 20 ppm.

J.T. Gilmore [23] использовал Zn-фильтры разной толщины для улучшения пределов обнаружения при определении малых содержаний As. Для фильтра с толщиной 40 мкм улучшалась контрастность AsK $\alpha_{1,2}$ -линии по сравнению с вариантом без использования фильтра. Предел обнаружения As улучшился в 2.7 раза и составил 0.17 ppm (без фильтра – 0.46 ppm). Применение фильтра большей толщины (52 мкм) приводило к небольшому снижению фона рассеянного излучения и к ухудшению предела обнаружения (до 0.23 ppm). В работе [24] для Rh-анода применяли Ni-фильтр (толщина не указана) при определении Pb в Sn, используя линию PbL $\beta_{1,2}$ (12.6 кэВ).

Многие современные рентгеноспектральные установки позволяют использовать более одного фильтра в соответствии с особенностями исследования. S. Pessanha и др. [15] применяли композитный фильтр для уменьшения фона при использовании для возбуждения флуоресценции излучения Rh-анода (100 мкм Al, 50 мкм Ti, 25 мкм Cu) при из-

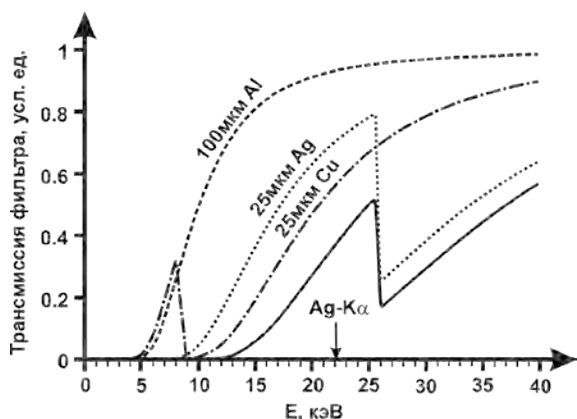


Рис. 5. Зависимость трансмиссии комбинированного фильтра от энергии рентгеновского излучения для Ag-анода [26]

Fig. 5. Dependence of the combined filter transmission on X-ray energy for the Ag-anode [26]

учении португальских монет. В другом исследовании этой же группы авторов [25] применяли два фильтра – 2 мм Al и 25 мкм Ag, чтобы частично монохроматизировать излучение рентгеновской трубки с Rh-анодом. А. Kocsosya и др. [26] использовали три фильтра для изменения спектрального состава первичного излучения (25 мкм Ag, 25 мкм Cu, 100 мкм Al), чтобы уменьшить интенсивности фона тормозного излучения при возбуждении флуоресценции излучением рентгеновской трубки с Ag-анодом. Влияние фильтров на спектр первичного излучения для этого случая показано на рис. 5. Ag-фильтр эффективно поглощает тормозное излучение Ag-анода с энергией выше энергии края поглощения Ag, Cu-фильтр поглощает тормозное излучение с энергией выше энергии края поглощения Cu, Al-фильтр поглощает излучение Cu от предыдущего (Cu) фильтра. В результате применения комбинации из трёх фильтров авторы добились увеличения контрастности рентгеновского спектра для Al-пластинки почти на порядок (рис. 6).

С увеличением атомного номера для элементов $Z > {}^{28}\text{Ni}$ контрастность рентгеновского спектра возрастает, а в случае $Z < {}^{22}\text{Ti}$ применение фильтра уменьшает контрастность. С повышением кон-

трастности величина предела обнаружения уменьшается. В работе [27] проводили исследование для образцов разнообразного состава с целью улучшения предела обнаружения энергодисперсионного РФА (Ag-анод) путём применения трёх различных комбинаций фильтров: 100 μm Al / 50 μm Ti / 25 μm Cu. При определении элементов с $Z < {}^{20}\text{Ca}$ (листья и костная зола) использование фильтров не влияло на величину предела обнаружения. Было отмечено, что для элементов с энергиями излучения от 5 до 15 кэВ (Mn, Fe, Cu и Zn) использование фильтров ослабляет тормозное излучение и улучшает контрастность характеристического спектра элементов. Самый низкий предел обнаружения для Pb (9 ppm) получили с помощью комбинации Al и Cu фильтров. С Cu-фильтром получили более низкие пределы для Cu (1 ppm) и Zn (2 ppm). Для образца глины без использования фильтра получили наименьшие пределы для элементов с $Z < {}^{26}\text{Fe}$, который составил 66 ppm, но большие для Ni (60 ppm) и Cu (8 ppm). Для образцов, состоящих из элементов с высокими Z (бронза и золотой сплав), самые низкие пределы для основных и следовых элементов были получены также без фильтров. Тем не менее, такая конфигурация улучшила контрастность рентгеновского спектра, сделала заметными пики элементов в исследуемой волновой области.

Дополнительные металлические пластинки могут быть использованы в качестве фильтров между рентгеновской трубкой и вторичной мишенью для уменьшения фона в области энергий от 15 до 40 кэВ, тем самым улучшая контрастность в определении Cd [28]. Авторы сравнили полученные пределы обнаружения Cd в растительных образцах, используя Mo-, Zr-, Cu-фильтры в комбинации с поляризатором из Al_2O_3 при измерении излучения CdK α -линии. Измерения с Mo-фильтром приводят к наименьшему пределу обнаружения (рис. 7).

Рентгеновские фильтры могут быть использованы для того, чтобы оптимизировать возбуждение ограниченного числа элементов также для энергодисперсионных спектрометров с поляризатором (ЭДП РФА) [29]. Измерения поляризации показали, что фильтры между рентгеновским источником и

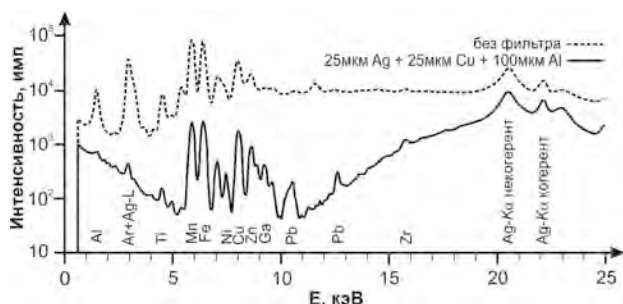


Рис. 6. Сравнение спектров для Al-пластинки при использовании комбинированного фильтра с вариантом без фильтра [26]

Fig. 6. Comparison of the spectra for an Al-plate using a combined filter with a variant without a filter [26]

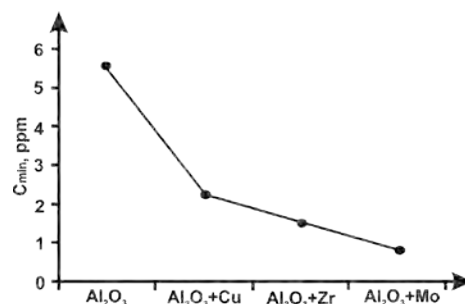


Рис. 7. Пределы обнаружения при определении Cd с использованием Mo-, Zr-, Cu- фильтров в комбинации с поляризатором из Al_2O_3 [28]

Fig. 7. Detection limits for Cd determination using Mo-, Zr-, Cu- filters with Al_2O_3 Barkla target [28]

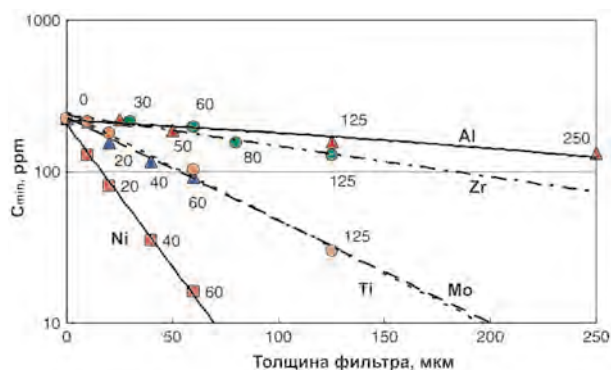


Рис. 8. Зависимость между пределом обнаружения Pb и толщиной Al-, Ti-, Ni-, Zr-, Mo- фильтров [11]

Fig. 8. Relationship between Pb detection limits and Al-, Ti-, Ni-, Zr-, Mo- filter thickness [11]

мишенью не приводят к ухудшению эффективной поляризации. В противоположность этому фильтры на пути излучения между мишенью и образцом вызывают деполяризацию порядка 2 %. Неполяризованное излучение, которое появляется в результате загрязнения в мишени Баркла, может поглощаться атомами фильтра, установленном между мишенью и образцом. Например, флуоресцентное излучение Cr, Fe и Ni-загрязнений может быть поглощено фильтром из Rh толщиной 30 мкм на его пути к образцу.

R. Ogawa и др. [11] определяли экспериментальные и теоретические интенсивности флуоресцентного излучения аналитических линий Cu, Zn, Pb и рассеянного излучения с применением различных первичных фильтров разной толщины. Авторы использовали энергодисперсионный спектрометр EDX-800HS с рентгеновской трубкой с Rh-анодом. Оценённое значение предела обнаружения уменьшается по мере увеличения толщины фильтра. Самое низкое экспериментальное значение предела обнаружения Pb составило около 100 ppm для Ni (40 и 60 мкм) и Mo-фильтров (125 мкм). Авторы считают, что высокие пределы обнаружения связаны с характеристиками детектора. На рис. 8 приведена зависимость между толщиной фильтра и рассчитанными пределами обнаружения Pb [11]. Очень эффективны Ni-фильтры, для которых получены низкие пределы обнаружения даже при малой толщине фильтра (128.4 ppm при 10 мкм). При использовании фильтра из Zr (125 мкм) значение предела обнаружения составило 128 ppm.

В ряде работ с целью снижения интенсивности излучения MoK β -линии анода рентгеновской трубки (0.0632 нм) применяют Zr-фильтры (край поглощения 0.0689 нм), получая при этом практически монохроматическое излучение MoK α -линии (0.0709 нм) [30, 31]. В некоторых моделях спектрометров использовали такой же материал фильтра (12.5 мкм Mo), что и материал анода (Mo) [32, 33]. В этом случае через фильтр проходит характеристическое излучение K-серии Mo, генерируемое на аноде рентгеновской трубки.

Таким образом, фильтры неодинаково поглощают излучение рентгеновских трубок, имеющее различные длины волн, что позволяет путём целенаправленного выбора материала и толщины фильтра подавлять отдельные компоненты этого излучения. С другой стороны, использование фильтров при определении содержания элементов, испускающих фотоны в низкоэнергетической области от 2 до 5 кэВ, в рассмотренных работах, как правило, не рекомендуется. Причины этого авторами не обсуждаются.

Спектральный состав рентгеновского фона для энергодисперсионных спектрометров существенно отличается от состава фона для волновых спектрометров. Основное отличие – это наличие кристалла-анализатора для волновых спектрометров. Соответственно, в случае энергодисперсионных спектрометров отсутствуют составляющие фона, обусловленные отражением излучения на кристалл-анализаторе в высших порядках. Необходимо отметить, что для полупроводниковых детекторов возможно проявление пиков потерь и суммарных пиков. Однако нам представляется, что применение фильтров для повышения контрастности спектра в области длин волн более 0.3 нм может быть эффективным лишь при условии комплектации серийных рентгеновских спектрометров фильтрами меньшей толщины (например, фильтрами из Al с толщиной менее 10 мкм).

В настоящей работе представлены результаты теоретической и экспериментальной оценки изменения интенсивности рентгеновского флуоресцентного излучения аналитических линий и тормозного излучения рентгеновской трубки, рассеянного атомами образца в диапазоне длин волн 0.1–0.7 нм, при выборе оптимальной толщины Al-фильтра. Основное внимание уделено области длин волн вблизи линий CsL β_1 - CsL α_1 (0.2683 - 0.2892 нм), так как по литературным данным применение фильтров в области больших длин волн нецелесообразно.

Используемая аппаратура

Эксперимент выполнен на рентгенофлуоресцентном кристалл-дифракционном спектрометре S8 TIGER фирмы Bruker AXS (Германия), укомплектованном рентгеновской трубкой мощностью до 4 кВт с Rh-анодом и Be-окном толщиной 75 мкм. Спектрометр снабжен кристаллами-анализаторами (XS-55, PET, LiF (200), LiF (220), XS-PET-C, XS-C). В нашем распоряжении имелись коллиматоры с угловой расходимостью: 0.17, 0.23, 0.46 и 1°. Для фильтрации первичного излучения мы имели возможность использовать фильтры из Al с толщиной – 12.5, 100, 200, 500, 800 мкм и Cu – 200 мкм.

При измерении интенсивности излучения аналитической линии Cs применяли кристалл-анализатор LiF с плоскостью отражения (200). К сожалению, использование для регистрации флуоресцентного излучения Cs плоскости (220) кристалла-анализа-

тора LiF невозможно, так как излучение его аналитической линии находится за пределом рабочего диапазона этого кристалла ($2d = 0.285$ нм). Применение коллиматора с угловым раствором 0.17° обеспечивает лучшее разделение между $CsL\alpha_1$ - и близлежащей (с коротковолновой стороны) $ZnK\alpha_1$ -линиями. Необходимо отметить, что при смене коллиматора с угловым раствором 0.23° на коллиматор 0.17° интенсивность $CsL\alpha_1$ -линии уменьшается в 2 раза, а интенсивность фона снижается в 3 раза [14].

Теоретические и экспериментальные исследования

Для оценки возможности использования фильтров из Al в районе угловой позиции $CsL\alpha_1$ -линии (0.2892 нм) (в первом и втором порядках отражения) нами выполнена теоретическая и экспериментальная оценка изменения интенсивности рентгеновского излучения в случае установки фильтра из Al на пути от рентгеновской трубки до образца.

Теоретическая оценка. Интенсивность рентгеновского излучения I после прохождения через фильтр толщиной d и плотностью ρ можно представить следующей формулой:

$$I = I_0 e^{-\rho d \mu_{m\lambda}}, \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность рентгеновского излучения до фильтра и $\mu_{m\lambda}$ – массовый коэффициент ослабления излучения с длиной волны λ веществом фильтра. В табл. 1 приведены расчётные данные по ослаблению интенсивности рентгеновского излучения Al фильтрами разной толщины (12.5, 100, 200 и 300 мкм) для излучения в диапазоне длин волн от 0.0709 (MoK α -линия) до 0.3358 нм (CaK α -линия). Расчёты теоретических интенсивностей проводили с использованием программы [34], в которой добавлен учёт ослабления первичного пучка фильтрами различной толщины (Финкельштейн А.Л.) Значения массовых коэффициентов ослабления μ_m взяты из работы [35].

Полученные данные показывают, что при толщине Al-фильтра 100 мкм и более компонента фона, обусловленная рассеянием на образце тормозного первичного излучения рентгеновской трубки в первом порядке отражения, не будет вносить существенного вклада в регистрируемую интенсивность фона для $CsL\alpha_1$ -линии. Это соответствует выводам, полученным ранее при исследовании спектрального состава фона в длинноволновой области рентгеновского спектра [2, 36]. Однако интенсивность рассеянного излучения во втором порядке отражения Al-фильтрами ослабляется менее значительно.

Таблица 1

Ослабление интенсивности рентгеновского излучения Al фильтрами разной толщины (теория)

Table 1

X-ray intensity attenuation by Al-filters of different thicknesses (theory)

Толщина фильтра, мкм	Относительная интенсивность излучения для длин волн, нм							
	CaK α , 0.3358	CsL α , 0.2892	0.25	0.22	0.20	ZnK α , 0.1432	GaK α , 0.1340	MoK α , 0.0709
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
12.5	0.212	0.440	0.509	0.594	0.703	0.875	0.896	0.983
100	-	0.0001	0.0045	0.0155	0.060	0.343	0.417	0.873
200	-	-	$2 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	0.118	0.174	0.762
300	-	-	-	-	$2.1 \cdot 10^{-4}$	0.0413	0.072	0.665

Примечание: “-” – пренебрежимо малая величина: менее $1 \cdot 10^{-5}$.

Таблица 2

Ослабление интенсивности рентгеновской флуоресценции аналитических линий Si, Ca, Fe, Cs, Ba при использовании фильтра из Al при напряжении 20 и 50 кВ (эксперимент)

Table 2

Attenuation of Si, Ca, Fe, Cs, Ba analytical lines by Al-filters at voltage of 20 and 50 kV respectively (experiments)

Толщина фильтра, мкм	SiK α_1 0.7126 нм		CaK α_1 0.3358 нм		CsL α_1 0.2892 нм		BaL α_1 0.2778 нм		FeK α_1 0.1936 нм	
	20	50	20	50	20	50	20	50	20	50
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
12.5	0.303	0.129	0.575	0.661	0.644	0.701	0.697	0.751	0.798	0.837
100	0.04	0.079	0.125	0.231	0.141	0.236	0.466	0.303	0.348	0.458
200	-	0.048	0.039	0.100	0.073	0.153	-	-	-	0.325

Примечание: “-” – измерения не выполняли.

Таблица 3

Сравнение экспериментальных данных по ослаблению интенсивности фонового рентгеновского излучения TiK α -линии фильтрами из Al и теоретической оценки интенсивности рассеянного на образце тормозного первичного излучения рентгеновской трубки (напряжение 20 и 50 кВ)

Table 3

Comparison of the experimental data on the intensity attenuation of X-ray background of the TiK α line by the Al-filters and the results of the theoretical estimate of the intensity of the x-ray tube primary radiation scattered by the sample (voltage of 20 and 50 kV)

Излучатель	TiK α , 20 кВ			TiK α , 50 кВ		
	$d = 0$	$d = 12.5$	$d = 100$	$d = 0$	$d = 12.5$	$d = 100$
	$I_{0,отн}$	$I_{0,отн}$	$I_{0,отн}$	$I_{0,отн}$	$I_{0,отн}$	$I_{0,отн}$
H ₃ BO ₃	1.00	0.324	0.0105	1.00	0.380	0.050
SiO ₂	1.00	0.329	0.0162	1.00	0.426	0.085
CaO	1.00	0.475	0.0676	1.00	0.582	0.164
Ni ₂ O ₃	1.00	0.329	0.0332	1.00	0.419	0.145
ZnO	-	-	-	1.00	0.442	0.144
Теория I	1.00	0.414	0.00009	1.00	0.414	0.00009
Теория II	1.00	0.896	0.417	1.00	0.896	0.417

Примечание: Теория I – доля интенсивности рассеянного на образце тормозного первичного излучения рентгеновской трубки в первом порядке отражения после ослабления фильтром из Al; Теория II – аналогичная величина для интенсивности рассеянного излучения во втором порядке отражения; d – толщина Al-фильтра в мкм; “-” – измерения не выполняли.

но (см., например, данные в колонках для ZnK α и GaK α -линии; для этих линий $0.5\lambda_{CsL\alpha_1} \approx \lambda_{ZnK\alpha} \approx \lambda_{GaK\alpha}$).

Экспериментальная оценка. В табл. 2 представлены экспериментальные данные для интенсивностей флуоресценции K α -линий Si, Ca, Fe и L α -линий Ba и Cs, показывающие их ослабление Al-фильтрами разной толщины. Измерения выполнены для потенциалов на рентгеновской трубке 20 и 50 кВ. Очевидно, что вклад тормозного первичного излучения, рассеянного кристалл анализатором во втором порядке отражения в интенсивность фона будет возрастать с повышением потенциала на рентгеновской трубке. Для BaL α -линии использовали образец Ba(OH)₂, для остальных исследуемых линий – стандартный образец (СО) СBT-13.

Анализ полученных данных показывает следующее:

- ослабление Al-фильтрами интенсивности флуоресценции уменьшается при повышении потенциала на рентгеновской трубке и при смещении исследуемых линий в коротковолновую область рентгеновского спектра;
- ослабление интенсивности флуоресценции в области длин волн от 0.2778 до 0.7126 нм существенно меньше ослабления интенсивности рассеянного на образце тормозного первичного излучения рентгеновской трубки в первом порядке отражения, но

Таблица 4

Сравнение экспериментальных данных по ослаблению интенсивности фонового рентгеновского излучения ZnK α -линии фильтрами из Al и теоретической оценке интенсивности рассеянного на образце тормозного первичного излучения рентгеновской трубки (напряжение 20 и 50 кВ)

Table 4

Comparison of the experimental data on the intensity attenuation of X-ray background of the ZnK α line by Al-filters and the results of the theoretical estimate of the intensity of the x-ray tube primary radiation scattered by the sample (voltage of 20 and 50 kV)

Излучатель	ZnK α , 20 кВ			ZnK α , 50 кВ		
	$d = 0$	$d = 12.5$	$d = 100$	$d = 0$	$d = 12.5$	$d = 100$
	$I_{0,отн}$	$I_{0,отн}$	$I_{0,отн}$	$I_{0,отн}$	$I_{0,отн}$	$I_{0,отн}$
H ₃ BO ₃	1.00	0.779	0.289	1.00	0.890	0.358
SiO ₂	1.00	0.780	0.287	1.00	0.763	0.326
CaO	1.00	0.820	0.294	1.00	0.775	0.378
TiO ₂	1.00	0.780	0.294	1.00	0.778	0.374
Ni ₂ O ₃	1.00	0.807	0.380	1.00	0.849	0.544
Ba(OH) ₂	1.00	0.758	0.270	1.00	0.762	0.329
Теория I	1.00	0.875	0.343	1.00	0.875	0.343
Теория II	1.00	0.983	0.873	1.00	0.983	0.873

Примечание: Теория I – доля интенсивности рассеянного на образце тормозного первичного излучения рентгеновской трубки в первом порядке отражения после ослабления фильтром из Al; Теория II – аналогичная величина для интенсивности рассеянного излучения во втором порядке отражения; d – толщина Al-фильтра в мкм.

превышает ослабление интенсивности рассеянного на образце тормозного первичного излучения во втором порядке отражения (см. для сравнения данные в колонках для ZnK α и GaK α в табл. 1 с данными для SiK α , CaK α , CsL α и BaL α в табл. 2).

Экспериментальные данные для интенсивностей фонового рентгеновского излучения TiK α - и ZnK α -линий, характеризующие их ослабление Al-фильтрами разной толщины, приведены в табл. 3 и 4. При этом полагали, что данные для TiK α -линии соответствуют зависимости интенсивностей фонового излучения для CsL α -линии (первый порядок отражения), а данные для ZnK α -линии – зависимости интенсивностей фонового излучения для угловой позиции CsL α -линии, отраженного во втором порядке. Все измерения были проведены для образцов с разной эффективностью рассеяния рентгеновского излучения. В этих же таблицах показаны данные теоретической оценки интенсивности рассеянного на образцах тормозного первичного излучения рентгеновской трубки в первом и втором порядках отражения после ослабления фильтрами из Al разной толщины. Полученные для TiK α -линии данные однозначно показывают преобладание в составе фонового излучения рассеянного на образцах тормозного первичного излучения рентгеновской трубки во втором по-

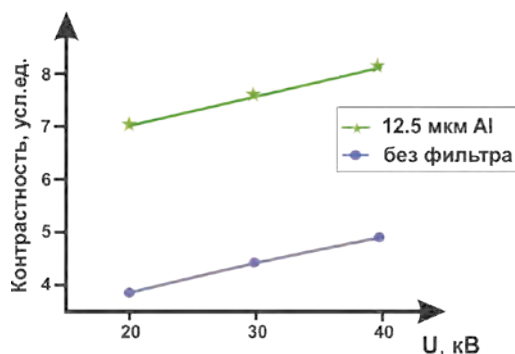


Рис. 9. Изменение контрастности $CsLa_1$ -линии в зависимости от напряжения U на рентгеновской трубке с использованием Al-фильтра толщиной 12.5 мкм, N – без фильтра

Fig. 9. Dependence of $CsLa_1$ -line intensity contrast on the X-ray tube potential U using Al-filter with thickness of 12.5 μm , N – without filter

рядке отражения. Очевидно, что для фона в области $ZnK\alpha$ -линии доминирует рассеяние в первом порядке отражения.

На рис. 9 представлена экспериментальная зависимость контрастности для $CsLa_1$ -линии, измеренная без фильтра и с использованием Al-фильтра толщиной 12.5 мкм. Эксперимент показал, что использование Al-фильтра толщиной 12.5 мкм в 1.5 раза повышает контрастность регистрируемого излучения $CsLa_1$ -линии по сравнению с измерениями без фильтра. Применение фильтров большей толщины приводит не только к поглощению излучения мешающих компонентов фонового рентгеновского излучения, но и к существенному снижению интенсивности аналитической линии цезия.

На рис. 10, А представлена зависимость ослабления с помощью Al-фильтров различной толщины интенсивности рентгеновского излучения в диапазоне длин волн от 0.0709 (MoK α -линия) до 0.3358 нм (CaK α -линия). Видно, что при толщине Al-филь-

тра больше 100 мкм, компонента фона, обусловленная рассеянием на образце тормозного первичного излучения рентгеновской трубки в первом порядке отражения, не вносит вклад в регистрируемую интенсивность фона для излучения с длинами волн $\lambda > 0.22$ нм, в частности для $CsLa_1$ -линии получено ослабление в 10^4 раз. Однако интенсивность рассеянного излучения во втором порядке отражения (например, для $CsLa_1$ -линии $\lambda_{||} = 0.1340$ нм) ослабляется менее значительно (всего в 2.5 раза). Выводы теоретических оценок были проверены экспериментально (рис. 10, Б).

Эксперименты по оценке возможности применения Al-фильтра толщиной 12.5 мкм для повышения контрастности регистрируемого излучения $BaLa_1$ -, $LaLa_1$ -, $CeL\beta_1$ - и $NdLa_1$ -линий по сравнению с измерениями без фильтра показали, что его использование не улучшает этот параметр. Это объясняется наличием в фоновом излучении как рассеянного на образцах тормозного первичного излучения рентгеновской трубки во втором порядке отражения, так и другими компонентами, например, диффузным рассеянием на кристалле-анализаторе флуоресцентного излучения Fe [2, 36]. Применение фильтров большей толщины так же, как и для Cs, приводит не только к поглощению излучения мешающих компонентов фонового рентгеновского излучения, но и к существенному снижению интенсивности излучения рассматриваемых аналитических линий.

Заключение

Выполнена теоретическая и экспериментальная оценка возможности применения Al-фильтров различной толщины для повышения контрастности регистрируемого излучения $CsLa_1$. Проведена оценка влияния потенциала на рентгеновской трубке и толщины Al-фильтра на пути первичного излу-

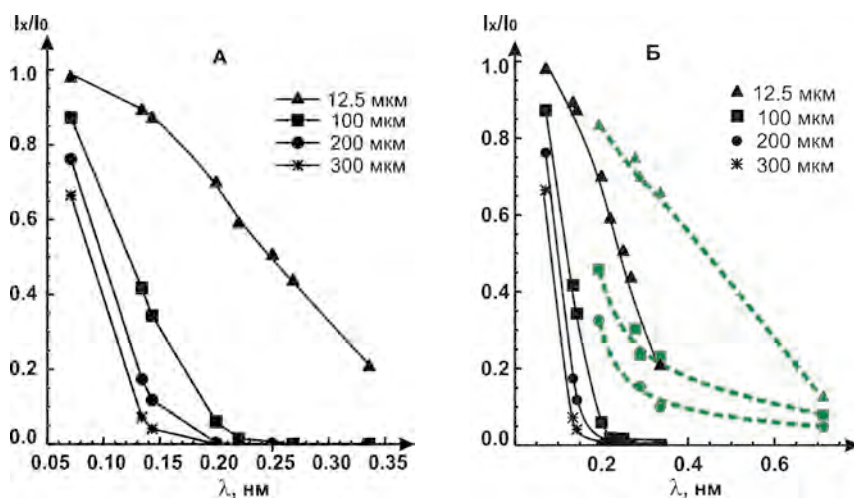


Рис. 10. Ослабление интенсивности рентгеновского излучения для Al-фильтров. А – теоретическая оценка, Б – эксперимент (пунктирные кривые) и теория (сплошные кривые)

Fig. 10. X-ray emission absorption by Al-filter. a – theoretical estimation, b – experiment (dashed curves) and theory (solid curves)

ния от рентгеновской трубки до образца на интенсивность $CsL\alpha_1$ -линии и фона. Выбраны оптимальные параметры фильтра, позволяющие получать максимальную контрастность регистрируемого излучения. Показано, что использование Al-фильтра толщиной 12.5 мкм в 1.5 раза повышает контрастность регистрируемого излучения $CsL\alpha_1$ -линии по сравнению с измерениями без фильтра.

Благодарности

Основные научные результаты получены с использованием материально-технической базы Центра коллективного пользования ИЭК СО РАН «Геодинамика и геохронология», г. Иркутск.

Acknowledgements

Basic scientific results were obtained using the technical facilities of "Geodynamics and Geochronology" Center for the collective use at the Institute of the Earth's Crust SB RAS, Irkutsk.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суворова Д.С., Ревенко А.Г., Худоногова Е.В., Терентьев Г.А. Исследование возможности применения фильтров в рентгенофлуоресцентном анализе // Тез. докл. III съезда аналитиков России, Москва, 2017. Москва: ГЕО-ХИ РАН, 2017. С. 366. [Электронный ресурс]: <http://www.wssanalytchem.org/car2017/Publications/2017-Abstracts.pdf> (Дата обращения 08.06.2018).
2. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, 1994. 264 с.
3. Jenkins R., Gould R.W., Gedcke D. Quantitative X-ray Spectrometry. New York-Basel-Hong Kong: Marcel Dekker, Inc., 1995. 484 p.
4. Филиппов М.Н. Современное состояние и перспективы рентгеновских методов анализа // Тез. докл. III съезда аналитиков России, Москва, 2017. Москва: ГЕО-ХИ РАН, 2017. С. 200. [Электронный ресурс]: <http://www.wssanalytchem.org/car2017/Publications/2017-Abstracts.pdf> (Дата обращения 08.06.2018).
5. Лукьянченко Е.М. Тенденции и перспективы развития современного рентгеноспектрального приборостроения // Тез. докл. III съезда аналитиков России, Москва, 2017. Москва: ГЕОХИ РАН, 2017. С. 8. [Электронный ресурс]: <http://www.wssanalytchem.org/car2017/Publications/2017-Abstracts.pdf>. (Дата обращения 08.06.2018).
6. Salmon M.L. Practical applications of filters in X-ray spectrography // Adv. in X-Ray Anal. 1963. V. 6. P. 301-312.
7. Cesareo R. Portable energy-dispersive X-ray fluorescence equipment for the analysis of cultural heritage // Pramana – J. Phys. 2011. V. 76, No. 2. P. 313-319.
8. The structure of two-layered objects reconstructed using EDXRF-analysis and internal X-ray ratios / R. Cesareo [et. al.] // X-Ray Spectrom. 2015. V. 44. P. 233-238.
9. Ferretti M., Polese C., Garcia C. R. X-ray fluorescence investigation of gilded and enamelled silver: The case study of four medieval processional crosses from central Italy // Spectrochim. Acta B. 2013. V. 83-84. P. 21-27.
10. Analysis of lead content in automotive shredder residue / O. Gonzalez-Fernandez [et al.] // Waste Management. 2009. V. 29. P. 2549-2552.
11. Effect of primary filter using theoretical intensity of fluorescent X-rays and scattered X-rays / R. Ogawa [et al.] // X-Ray Spectrom. 2010. V. 39, No. 6. P. 399-406.
12. Суворова Д.С., Худоногова Е.В., Ревенко А.Г. Разработка методики рентгенофлуоресцентного определения содержания Ta в горных породах разнообразного состава // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18, № 1. С. 23-30.
13. Micro-Analytical Study of a Rare Papier-Mâché Sculpture / M. Manso [et al.] // Microsc. Microanal. 2015. V. 21. P. 56-62.
14. Suvorova D., Khudonogova E., Revenko A. X-ray fluorescence determination of Cs, Ba, La, Ce, Nd, and Ta concentrations in rocks of various composition // X-Ray Spectrom. 2017. V. 46, No. 3. P. 200-208.
15. Nondestructive analysis of Portuguese "dinheiros" using XRF: overcoming patina constraints / S. Pessanha [et al.] // Appl. Phys. A. 2015. V. 119. P. 1173-1178.
16. Штельмах С.И., Черкашина Т.Ю., Пашкова Г.В. Рентгенофлуоресцентное определение примесных элементов в карбонатных породах и флюоритовых рудах с использованием спектрометра S8 Tiger // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 2. С. 121-129.
17. Cherkashina T.Yu., Shtel'makh S.I., Pashkova G.V. Determination of trace elements in calcium rich carbonate rocks by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry for environmental and geological studies // Applied Radiation and Isotopes. 2017. V. 130. P. 153-161.
18. Ridolfi S. Portable Systems for Energy-dispersive X-ray Fluorescence Analysis // Encyclopedia of Analytical Chemistry. ed. R.A. Meyers. J. Wiley & Sons, 2017. 2188 p.
19. Dosimetry study for a new in vivo XRF bone lead measurement system / H. Nie [et. al.] // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B. 2007. V. 263. P. 225-230.
20. A feasibility study to determine the potential of in vivo detection of gadolinium by XRF following gadolinium-based contrast-enhanced MRI / F. Mostafaei [et. al.] // Physiol. Meas. 2015. V. 36. P. 1-13.
21. Mostafaei F., Nie H. The study of in vivo XRF technique for Gd measurements in human bone // Physiol. Meas. 2016. V. 37. P. 1-13.
22. Multi-Element Trace Analysis of Rocks and Soils by EDXRF Using Polarized Radiation / J. Heckel [et. al.] // X-Ray Spectrom. 1991. V. 20, No. 6. P. 287-292.
23. Gilmore J.T. Use of a primary beam filter in X-ray fluorescence spectrometric determination of trace arsenic // Anal. Chem. 1968. Vol. 40, No. 14. P. 2230-2232.
24. Ochi H., Watanabe S., Nakamura H. X-ray fluorescence analysis of lead in tin coating using the theoretical intensity of scattered x-rays // X-Ray Spectrom. 2008. V. 37, N. 3. P. 245-248.
25. Determination of gold leaf thickness in a Renaissance illumination using a nondestructive approach / S. Pessanha [et al.] // X-Ray Spectrom. 2014. V. 43, N. 2. P. 79-82.
26. Kocsonya A., Kovacs I., Szokefalvi-Nagy Z. Comparison of the detection limits in the analysis of some medium atomic number elements measured with a portable XRF and an external proton beam PIXE spectrometer system // X-Ray Spectrom. 2011. V. 40, No. 6. P. 420-423.
27. Detection limits evaluation of a portable energy dispersive X-ray fluorescence setup using different filter combinations / S. Pessanha [et al.] // X-Ray Spectrom. 2017. V. 46, N. 2. P. 102-106.
28. High-energy polarized-beam EDXRF for trace metal analysis of vegetation samples in environmental studies / E. Margui [et al.] // X-Ray Spectrom. 2006. V. 35, No. 3. P. 169-177.
29. Heckel J., Ryon R.W. Polarized Beam X-ray Fluorescence Analysis // Handbook of X-Ray Spectrometry: ed. by R.E. Van

Grieken, A.A. Markowicz. New York /Basel: Marcel Dekker, Inc. 2002. P. 603-630.

30. A new model for x-ray fluorescence autoabsorption analysis of pigment layers / M. Bertucci [et. al.] // *X-Ray Spectrom.* 2010. V. 39, No. 2. P. 135-141.

31. Galli A., Bonizzoni L. True versus forged in the cultural heritage materials: the role of PXRF analysis // *X-Ray Spectrom.* 2014. V. 43, No. 1. P. 22-28.

32. Micro-invasive approach for non-destructive XRF analysis on light matrix: inside the Opus Lemovicense / L. Bonizzoni [et. al.] // *X-Ray Spectrom.* 2015. V. 44, No. 3. P. 169-176.

33. Bonizzoni L. EDXRF analysis for cultural heritage: is quantitative evaluation always essential? // *J. of Physics: Conference Series* 630. 012001. XXXVII Brazilian Meeting on Nucl. Phys. IOP Publishing. 2015. P. 1-9.

34. Финкельштейн А.Л., Афонин В.П. Расчёт интенсивности рентгеновской флуоресценции // *Методы рентгено-спектрального анализа*. 1986. Новосибирск: Наука, С. 5-11.

35. Маренков О.С., Комков Б.Г. Таблицы полных массовых коэффициентов ослабления характеристического рентгеновского излучения. Л.: ЛНПО Буревестник, 1978. 274 с.

36. О рентгеновском фоне в длинноволновой области спектра / А.Г. Ревенко [и др.] // *Заводск. лаборатория*. 1970. Т. 36, № 2. С. 166-169.

REFERENCES

- Suvorova D.S., Revenko A.G., Khudonogova E.V., Terent'ev G.A. [Investigation of filter applicability in XRF analysis]. *Tezisy dokladov tret'ego s'ezda analitikov Rossii* [Abstracts of papers of the 3rd Congress of Russian analysts], Moscow, 2017, p. 366. Available at: <http://www.wssanalytchem.org/car2017/Publications/2017-Abstracts.pdf> (Accessed 08 June 2018). (In Russian).
- Revenko A.G. *Rentgenospektralnyi fluorestsentyi analiz prirodnikh materialov* [X-ray Spectral Fluorescence Analysis of Natural Materials]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1994. 264 p. (in Russian).
- Jenkins R., Gould R.W., Gedcke D. Quantitative X-ray Spectrometry. New York-Basel-Hong Kong, Marcel Dekker Inc., 1995. 484 p.
- Filippov M.N. [Current state and prospects of X-ray analysis methods]. *Tezisy dokladov tret'ego s'ezda analitikov Rossii* [Abstracts of papers of the 3rd Congress of Russian analysts], Moscow, 2017, p. 200. Available at: <http://www.wssanalytchem.org/car2017/Publications/2017-Abstracts.pdf> (Accessed 08 June 2018). (In Russian).
- Luk'ianchenko E.M. [Trends and prospects for the development of modern X-ray spectral instrumentation]. *Tezisy dokladov tret'ego s'ezda analitikov Rossii* [Abstracts of papers of the 3rd Congress of Russian analysts], Moscow, 2017, p. 8. Available at: <http://www.wssanalytchem.org/car2017/Publications/2017-Abstracts.pdf>. (in Russian) (Accessed 08 June 2018). (In Russian).
- Salmon M.L. Practical applications of filters in X-ray spectrography. *Adv. in X-Ray Anal.*, 1963, vol. 6, pp. 301-312.
- Cesareo R. Portable energy-dispersive X-ray fluorescence equipment for the analysis of cultural heritage. *Pramana – J. Phys.*, 2011, vol. 76, no. 2, pp. 313-319.
- Cesareo R., Buccolieri G., Castellano A., Lopes R.T., De Assis J.T., Ridolfi S., Brunetti A., Bustamante A. The structure of two-layered objects reconstructed using EDXRF-analysis and internal X-ray ratios. *X-Ray Spectrom.*, 2015, vol. 44, pp. 233-238. doi: 10.1002/xrs.2611.
- Ferretti M., Polese C., García C.R. X-ray fluorescence investigation of gilded and enamelled silver: The case study of four medieval processional crosses from central Italy. *Spectrochim. Acta B*, 2013, vol. 83-84, pp. 21-27. doi.org/10.1016/j.sab.2013.02.001.
- Gonzalez-Fernandez O., Pessanha S., Queralt I., Carvalho M.L. Analysis of lead content in automotive shredder residue. *Waste Management.*, 2009, vol. 29, pp. 2549-2552. doi:10.1016/j.wasman.2009.05.003.
- Ogawa R., Ochi H., Nishino M., Ichimaru N., Yamato R. Effect of primary filter using theoretical intensity of fluorescent X-rays and scattered X-rays. *X-Ray Spectrom.*, 2010, vol. 39, No. 6. pp. 399-406. doi: 10.1002/xrs.1284.
- Suvorova D.S., Khudonogova E.V., Revenko A.G. [Development of technique for the determination of Ta concentration in rocks of different composition by X-ray fluorescence]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and control], 2014, vol. 18, no 1, pp. 23-30 (in Russian).
- Manso M., Bidarra A., Longelin S., Pessanha S., Ferreira A., Guerra M., Coroado J., Carvalho L. Micro-Analytical Study of a Rare Papier-Mâché Sculpture. *Microsc. Microanal.*, 2015, vol. 21, pp. 56-62. doi: 10.1017/S1431927614013129.
- Suvorova D., Khudonogova E., Revenko A. X-ray fluorescence determination of Cs, Ba, La, Ce, Nd, and Ta concentrations in rocks of various composition. *X-Ray Spectrom.*, 2017, vol. 46, no.3, pp. 200-208. doi: 10.1002/xrs.2747.
- Pessanha S., Costa M., Oliveira M.I., Jorge M.E.M., Carvalho M.L. Nondestructive analysis of Portuguese "dinheiros" using XRF: overcoming patina constraints. *Appl. Phys. A.*, 2015, vol. 119, pp. 1173-1178. doi: 10.1007/s00339-015-9087-2.
- Shtel'makh S.I., Cherkashina T.Yu., Pashkova G.V. [X-ray fluorescence determination of trace elements in carbonaceous rock and fluorite ore using S8 TIGER spectrometer]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and control], 2015, vol. 19, no 2, pp. 121-129 (in Russian).
- Cherkashina T.Yu., Shtel'makh S.I., Pashkova G.V. Determination of trace elements in calcium rich carbonate rocks by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry for environmental and geological studies. *Appl. Radiat. Isot.*, 2017, vol. 130, pp. 153-161. doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.09.038.
- Ridolfi S. Portable Systems for Energy-dispersive X-ray Fluorescence Analysis. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. J. Wiley & Sons, 2017. doi: 0.1002/9780470027318.
- Nie H., Chettle D., Luo L., O'Meara J., Dosimetry study for a new in vivo X-ray fluorescence (XRF) bone lead measurement system. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B*, 2007, vol. 263, pp. 225-230. doi:10.1016/j.nimb.2007.04.090.
- Mostafaei F., McNeill F.E., Chettle D.R., Noseworthy M.D. A feasibility study to determine the potential of in vivo detection of gadolinium by XRF following gadolinium-based contrast-enhanced MRI. *Physiol. Meas.*, 2015, vol. 36, pp. 1-13. doi:10.1088/0967-3334/36/1/N1
- Mostafaei F., Nie H. The study of in vivo XRF technique for Gd measurements in human bone. *Physiol. Meas.*, 2016, vol. 37, pp. 1-13. doi:10.1088/1748-0221/11/08/T08001.
- Heckel J., Brumme M., Weinert A., Irmer K. Multi-element trace analysis of rocks and soils by EDXRF using polarized radiation. *X-Ray Spectrom.*, 1991, vol. 20, no. 6, pp. 287-292. doi: 10.1002/xrs.1300200608.
- Gilmore J.T. Use of a primary beam filter in X-ray fluorescence spectrometric determination of trace arsenic. *Anal. Chem.*, 1968, vol. 40, no. 14, pp. 2230-2232.
- Ochi H., Watanabe S., Nakamura H. X-ray fluorescence analysis of lead in tin coating using the theoretical intensity of scattered x-rays. *X-Ray Spectrom.*, 2008, vol. 37, no. 3, pp. 245-248. doi: 10.1002/xrs.1054.
- Pessanha S., Guerra M., Longelin S., Le Gac A., Manso M., Carvalho M.L. Determination of gold leaf thickness in a

Renaissance illumination using a nondestructive approach. *X-Ray Spectrom.*, 2014, vol. 43, no. 2, pp. 79-82. doi: 10.1002/xrs.2518.

26. Kocsonya A., Kovacs I., Szokefalvi-Nagy Z. Comparison of the detection limits in the analysis of some medium atomic number elements measured with a portable XRF and an external proton beam PIXE spectrometer system. *X-Ray Spectrom.*, 2011, vol. 40, no. 6, pp. 420-423. doi: 10.1002/xrs.1349.

27. Pessanha S., Samouco A., Adão R., Carvalho M.L., Santos J.P., Amaro P. Detection limits evaluation of a portable energy dispersive X-ray fluorescence setup using different filter combinations. *X-Ray Spectrom.*, 2017, vol. 46, no. 2, pp. 102-106. doi: 10.1002/xrs.2737.

28. Margui E., Padilla R., Hidalgo M., Queralt I., Van Grieken R. High-energy polarized-beam EDXRF for trace metal analysis of vegetation samples in environmental studies. *X-Ray Spectrom.*, 2006, vol. 35, no. 3, pp. 169-177. doi: 10.1002/xrs.890.

29. Heckel J., Ryon R.W. Polarized Beam X-ray Fluorescence Analysis. *Handbook of X-Ray Spectrometry*. 2nd ed. New York /Basel: Marcel Dekker, Inc. 2002. pp. 603-630.

30. Bertucci M., Bonizzoni L., Ludwig N., Milazzo M. A new model for x-ray fluorescence autoabsorption analysis of pigment layers. *X-Ray Spectrom.*, 2010, vol. 39, no. 2, pp. 135-141. doi: 10.1002/xrs.1216.

31. Galli A., Bonizzoni L. True versus forged in the cultural heritage materials: the role of PXRF analysis. *X-Ray Spectrom.*, 2014, vol. 43, no. 1, pp. 22-28. doi: 10.1002/xrs.2461.

32. Bonizzoni L., Galli A., Riccardi M.P., Maggioni C. Micro-invasive approach for non-destructive XRF analysis on light matrix: inside the Opus Lemovicense. *X-Ray Spectrom.*, 2015, vol. 44, no. 3, pp. 169-176. doi: 10.1002/xrs.2596.

33. Bonizzoni L. EDXRF analysis for cultural heritage: is quantitative evaluation always essential? *J. of Physics: Conference Series 630. 37th Brazilian Meeting on Nucl. Phys.* IOP Publishing. 2015. pp. 1-9. doi:10.1088/1742-6596/630/1/012001.

34. Finkel'shtein A.L., Afonin V.P. [Calculation of X-ray fluorescence intensity]. *Metody rentgenospektral'nogo analiza* [Methods of X-ray spectral analysis]. Novosibirsk: Nauka, 1986, pp. 5-11. (in Russian).

35. Marenkov O.S., Komkov B.G. *Tablicy polnykh massovykh koeffitsientov oslableniia kharakteristicheskogo rentgenovskogo izlucheniia* [Tables for the total mass absorption coefficients of X-ray characteristic radiation]. Leningrad, Burevestnik Publ., 1978. 274 p. (in Russian).

36. Revenko A.G., Pavlinskii G.V., Losev N.F., Afonin V.P. [About the X-ray background in the range of long wavelength]. *Zavodskaya Laboratoriia*. [Ind. Lab.], 1970, vol. 36, no. 2, pp. 166-169. (in Russian).